

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-088553
(43)Date of publication of application : 25.03.2003

(51)Int.CI.

A61F 13/49
A61F 13/15
A61F 13/53
C08J 3/24
C08J 5/04
// A61F 5/44
C08L101:00

(21)Application number : 2001-284741

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.2001

(72)Inventor : TANIGUCHI TAKAYASU
NAWATA YASUHIRO
FUJIKAKE MASATO

(54) ABSORBER AND ABSORPTIVE ARTICLE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an absorber excellent in diffusion of liquid and minimized in flowback quantity, and an absorptive article using it.

SOLUTION: This absorber comprises a water absorptive resin in which the absorptive swelling pressure after 10 seconds from water absorption start is 10,000 Pa or less in a measurement of absorptive swelling pressure by use of physiological saline (0.9 wt.% sodium chloride aqueous solution) as test solution, and the absorptive swelling pressure after 300 seconds from water absorption start is 80,000 Pa or more, and a hydrophilic fiber. The water absorptive resin is subjected to surface crosslinking, and further preferably subjected to hydrophobic treatment. This absorber contains 30 wt.% or more and less than 100 wt.% of the water absorptive resin in relation to the total weight. The absorber is retained between a liquid permeable sheet and a liquid impermeable sheet to constitute the absorptive article.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-88553

(P2003-88553A)

(43)公開日 平成15年3月25日(2003.3.25)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト^{*}(参考)

A 6 1 F 13/49

C 0 8 J 3/24

Z 3 B 0 2 9

13/15

5/04

C E P 4 C 0 0 3

13/53

A 6 1 F 5/44

H 4 C 0 9 8

C 0 8 J 3/24

C 0 8 L 101:00

4 F 0 7 0

5/04

A 4 1 B 13/02

D 4 F 0 7 2

C E P

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-284741(P2001-284741)

(71)出願人 000195661

(22)出願日

平成13年9月19日(2001.9.19)

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(72)発明者 谷口 貴保

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内

(72)発明者 親田 康博

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内

(74)代理人 100086380

弁理士 吉田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸収体およびそれを用いた吸収性物品

(57)【要約】

【課題】 液体の拡散性に優れ、かつ逆戻り量の少ない吸収体およびそれを用いた吸収性物品を提供する。

【解決手段】 本発明の吸収体は、生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)を試験液とする吸収膨潤圧力の測定における吸水開始から10秒後の吸収膨潤圧力を10000Pa以下であり、吸水開始から300秒後の吸収膨潤圧力を80000Pa以上の吸水性樹脂と親水性繊維とを含むものとした。吸水性樹脂は、表面架橋を施し、これに加えて、疎水処理を施しておくのが好ましい。この吸収体は、全重量の30重量%以上100重量%未満の吸水性樹脂を含有している。この吸収体は、液体透過シートと液体不透過シートとの間に保持されて吸収性物品を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)を試験液とする吸収膨潤圧力の測定における吸水開始から10秒後の吸収膨潤圧力が10000Pa以下であり、吸水開始から300秒後の吸収膨潤圧力が80000Pa以上である吸水性樹脂と親水性繊維とを含む吸収体。

【請求項2】 上記吸水性樹脂の10秒後の吸収膨潤圧力が30000Pa以下であり、300秒後の吸収膨潤圧力が90000Pa以上である、請求項1に記載の吸収体。

【請求項3】 上記吸水性樹脂の生理食塩水に対する飽和吸水量が40g/g以上である、請求項1または2に記載の吸収体。

【請求項4】 上記吸水性樹脂の重量平均粒子径が200~600μmである、請求項1ないし3のいずれか1つに記載の吸収体。

【請求項5】 上記吸水性樹脂が表面架橋されたものである、請求項1ないし4のいずれか1つに記載の吸収体。

【請求項6】 上記吸水性樹脂が疎水処理されたものである、請求項5に記載の吸収体。

【請求項7】 上記吸水性樹脂の割合が、上記吸収体の全体重量の30重量%以上100重量%未満である、請求項1ないし6のいずれかに記載の吸収体。

【請求項8】 液体透過シートと液体不透過シートとの間に、請求項1ないし7のいずれかに記載した吸収体を保持したことを特徴とする、吸収性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキンなどの衛生材料に好適に用いられる吸収体およびそれを用いた吸収性物品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 紙おむつや生理用ナプキンおよび失禁者用パッドなどの吸収性物品は、一般的に液体透過性シート、液体不透過性シート、さらに、それらのシートの間に保持された吸収体から構成されている。

【0003】 吸収体は、体から排泄される尿や経血などの水性液体を吸収・保持する役割を有し、親水性繊維と吸水性樹脂により構成されている。

【0004】 ところで、親水性繊維と吸水性樹脂は、吸収性物品の吸収体においてそれぞれ異なった働きをする役割を有している。

【0005】 まず、親水性繊維は単位量あたりの吸水量が低く圧力がかかると吸収した水を放出しやすいが、非常に吸水速度が速く液拡散性は良いといった特徴を有している。そのため、親水性繊維は吸水性樹脂が液体を吸収するまでの液体の保持および液体を拡散させる役割を

有している。さらに、親水性繊維により、膨潤した吸水性樹脂が変形して粒子間の隙間を塞ぎ、粒子間の隙間を通る液体の流れを妨げるゲルブロッキングを防ぐことができる。

【0006】 一方、吸水性樹脂は単位量あたりの吸水量が高く、ある程度圧力がかかると容易に水を放さない特徴を有している。そのため、吸水性樹脂は親水性繊維が保持し拡散させた液体を吸収・保持する役割を有している。

【0007】 したがって、吸収体では、親水性繊維と吸水性樹脂の比率がその性能に大きく影響を及ぼす要因となっている。つまり、親水性繊維の割合が大きいとその吸収体は、液体の拡散性は良くなるが、圧力をかけたときの液体の逆戻り量が多くなる。また、吸水性樹脂の割合が大きくなると、膨潤した吸水性樹脂が水性液体の拡散するための通り道をふさぐ、いわゆるゲルブロッキングが生じる。その結果、水性液体の拡散性が悪くなつて吸収体における小さな領域でのみ水性液体が吸収され、本来の吸収体の性能が発揮できず、液体の逆戻り量が多くなる。

【0008】 一方、近年、紙おむつや生理用ナプキンなどの吸収性物品は薄型化が進んでおり、吸収体においては、吸水量を低下させないために、嵩高く吸水量が低い親水性繊維の含有量を少なくし、吸水量が多い吸水性樹脂の割合を多くする傾向にある。

【0009】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、吸収性物品の薄型化のため、吸収体中の吸水性樹脂の割合を大きくすると、上述の理由により吸収体中の吸水性樹脂を有効に活用することができない。そのため、吸収体が吸収できる水性液体の総量が小さくなり、水性液体を吸収しきれず、逆戻り量が増えたり、吸収体からの漏れが生じる等の問題がある。

【0010】 したがって、本発明は、液体の拡散性に優れ、かつ逆戻り量の少ない吸収体およびそれを用いた吸収性物品を提供することをその課題としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記した課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、吸水初期の吸収膨潤圧力が低く、その後の吸収膨潤圧力が高くなる吸水性樹脂を吸収体に使用することにより、吸水性樹脂の割合を大きくしても、液体の拡散性に優れ、液体の逆戻り量が少ない吸収体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 すなわち、本発明では、生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)を試験液とする吸収膨潤圧力の測定における吸水開始から10秒後の吸収膨潤圧力が10000Pa以下であり、吸水開始から300秒後の吸収膨潤圧力が80000Pa以上である、吸水性樹脂と親水性繊維とを含む吸収体が提供される。

【0013】本発明の吸収体は、一般的に紙おむつや失禁者用パッドなどの吸収性物品に使用される。吸収性物品の吸収体に水性液体が浸透し拡散する際、拡散方法としては、親水性繊維の毛細管現象による拡散と、粒子やゲルの隙間を通過することによる拡散との2通りの方法がある。複数回の吸水の場合、水性液体が吸収体に初めて浸透する場合、親水性繊維は乾燥している状態なので、1回目の拡散は親水性繊維の毛細管現象での拡散が支配的である。そのため、吸水性樹脂は親水性繊維に外的圧力をかけて拡散を阻害しないもの、すなわち初期の吸収膨潤圧力が低く抑えられている吸水性樹脂が好ましい。すなわち、吸水性樹脂が膨潤すると、吸収膨潤圧力が発生し、ゲルブロッキングが生じる。したがって、吸収膨潤圧力を低く抑えることによって、ゲルブロッキングの発生を防ぐことができる。

【0014】一方、2回目以降の吸水では、親水性繊維が水を含んでいるため、毛細管現象での拡散はあまり期待できないため、2回目以降の吸水では水性液体の拡散はゲルの隙間を通過することによる拡散が支配的となる。そのため、吸収後期の吸収膨潤圧力が高く、膨潤ゲル間の隙間を十分確保できる吸水性樹脂が好ましい。

【0015】以上のことより、生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)を試験液とする吸収膨潤圧力の測定において、生理食塩水の吸水開始から10秒後の吸収膨潤圧力が10000Pa以下であり、300秒後の吸収膨潤圧力が80000Pa以上である吸水性樹脂を吸収性物品の吸収体に使用すると、水性液体を複数回吸収した場合においても、優れた吸水性を維持することができる。

【0016】また、本発明に用いられる吸水性樹脂は、吸収後期である生理食塩水の吸水開始から300秒後の吸収膨潤圧力が80000Pa以上の物性値を有する吸水性樹脂であるため、圧力がかかった状態でも膨潤した吸水性樹脂が吸収した液体を放出することを防ぐことができ、液体の逆戻り量を低く押さえることを可能にする。

【0017】その結果、本発明の吸収体においては、吸水性樹脂の割合を大きくしてもゲルブロッキングが生じにくいので吸水性樹脂を有効に利用でき、逆戻り量を低減できるため、従来の問題を回避しつつも吸収性物品の薄型化を達成することができるようになる。

【0018】逆戻り量をより小さくして、上述した効果をより享受するためには、吸水開始10秒後の吸収膨潤圧力を30000Pa以下とし、300秒後の吸収膨潤圧力を90000Pa以上とするのが好ましく、また吸水性樹脂の生理食塩水に対する飽和吸水量を40g/g以上とするのが好ましい。

【0019】ここで、吸収膨潤圧力とは、吸水性樹脂が液体を吸水して膨潤するときに、外部に与える圧力をさし、本発明でいう吸収膨潤圧力は、後述する測定法によ

って測定されたものをさすものとする。

【0020】本発明に用いられる吸水性樹脂の重量平均粒子径は、200~600μmとするのが好ましい。

【0021】本発明に用いられる吸水性樹脂は、表面架橋処理を施しておくのが好ましく、また表面架橋処理に加えて、疎水処理を施してもよい。

【0022】ここで、表面架橋とは、吸水性樹脂の表層を架橋し、内層に比べて表層の架橋度を大きくすることをいう。このため、表面架橋が施された吸水性樹脂は、

10 表面架橋を施していないものに比べて表層の強度が強く、吸水性樹脂内に液体を取り込んだ場合においてもゲルブロッキングが生じにくくなつて、吸水時における拡散性を良好なものとすることができる。そのため、表面架橋を施せば、吸水開始初期の段階では、表面架橋によって吸収膨潤圧力を低く抑えられているため、液体の拡散を支配的にできるとともに、吸水開始から一定時間

(たとえば30分) 経過後である吸水後期では、吸収膨潤圧力や飽和吸水量を大きく確保できるようになり、加圧時の逆戻り量を小さくできる。

【0023】また、初期の吸水性樹脂の膨潤を低く抑えるのに、疎水化処理が有効である。

【0024】本発明の吸収体においては、吸水性樹脂の割合が吸収体の全体重量の30重量%以上100重量%未満の範囲とするのが好ましい。一方、本発明の吸収性物品は、液体透過シートと液体不透過シートとの間に、上述した吸収体を保持させたことを特徴としている。

【0025】このような吸収性物品(吸収体)では、上述した特性を有する吸水性樹脂を使用しているから、逆戻り量を抑制しつつ、吸収性物品(吸収体)の薄型化を達成することができるようになる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に本発明の吸収体およびそれを用いた吸収性物品について詳細に説明する。なお、本発明の吸収性物品としては、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキンなどが挙げられるが、これらのものには限定されない。

【0027】吸収性物品は、一般的に液体透過性シート(トップシート)、液体不透過性シート(バックシート)、さらに、それらのシートの間に保持された吸収体から構成される。液体透過性シートは、身体と接触する側に配されており、液体不透過性シートは、身体と接触しない側に配される。

【0028】液体透過性シートとしては、たとえばポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステル等の多孔質のシートあるいは不織布などが挙げられるが、これらに限定される物ではない。

【0029】液体不透過性シートとしては、たとえばポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系フィルムなどが挙げられるが、これらに限定される物ではない。

【0030】本発明の吸収体は、親水性繊維と吸水性樹脂とを有して構成されている。吸収体の構造としては、たとえば吸水性樹脂と親水性繊維を均一にブレンドしたミキシング構造、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂を保持したサンドイッチ構造、また、吸水性樹脂と親水性繊維とをティッシュでくるんだ構造などが挙げられるが、これらのものには限定されない。吸収体における吸水性樹脂の割合は、吸収性物品の薄型化を達成すべく、たとえば吸収体の全体重量に対して30重量%以上、好ましくは40重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、最も好ましくは60重量%以上100重量%未満とされる。なお、本発明の吸収体においては、補助材料として少量の合成繊維を含んでいても良い。

【0031】親水性繊維としては、特に制限はないが、例えば針葉樹、広葉樹等の木材から得られるパルプ、麻等から得られる非木材パルプ等のセルロース繊維、あるいはレーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維などが挙げられる。また、合織繊維としてはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン繊維、アクリル繊維、ナイロン等が挙げられる。

【0032】本発明に用いられる吸水性樹脂は、生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)を試験液として吸収膨潤圧力を測定した場合に、吸水開始から10秒後の吸収膨潤圧力が10000Pa以下、好ましくは3000Pa以下、より好ましくは100~3000Pa、さらに好ましくは500~3000Pa、最も好ましくは1000~3000Paであり、吸水開始から30秒後の吸収膨潤圧力が80000Pa以上、好ましくは90000Pa以上、より好ましくは90000~200000Pa、さらに好ましくは90000~180000Pa、最も好ましくは90000~160000Paであるものが使用される。

【0033】本発明に用いられる吸水性樹脂の重量平均粒子径は、吸収体作製時の取り扱い性、吸収性物品の使用感などを考慮して、たとえば200~600μm、好ましくは300~500μmの範囲とされる。重量平均粒子径が200μm未満の場合、微粉が多くなり粉立ちなどにより粉体の取り扱い性が悪化するばかりかゲルブロッキングを生じやすくなるため本発明の目的を達成するのが困難となり、重量平均粒子径が600μmを超える場合、大きい粒子が多くなり吸収性物品に採用したときの使用感が悪くなるからである。

【0034】本発明に用いられる吸水性樹脂の生理食塩水に対する飽和吸水量は40g/g以上、好ましくは40~100g/g、より好ましくは40~90g/g、さらに好ましくは40~80g/gである。飽和吸水量が40g/g未満の場合、吸収体の吸水量が低くなるおそれがある。

【0035】本発明で用いることのできる吸水性樹脂としては、アクリル酸塩共重合体架橋物、ビニルアルコール

ーアクリル酸塩共重合体の架橋物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋物、架橋イソブチレンー無水マレイン酸共重合体、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩架橋物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体などを挙げることができる。好ましくは、アクリル酸塩共重合体架橋物が使用される。

【0036】このような吸水性樹脂は、一般に不飽和カルボン酸等の単量体を重合させることにより得られる。不飽和カルボン酸としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、グロトン酸、イタコン酸、β-ヒドロキシアクリル酸、β-アクリルオキシプロピオン酸およびこれらの塩が挙げられる。

【0037】本発明で用いられる吸水性樹脂は、不飽和カルボン酸に、他の単量体を共重合させたものであってもよい。共重合成分としては、たとえば(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレンリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレンリコール(メタ)アクリレートなどのノニオン性親水性基含有単量体; N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物などを挙げることができるが、共重合成分については特に限定されない。なお、本明細書において、(メタ)アクリルとは、メタクリルとアクリルを表わすものとする。

【0038】本発明で用いられる吸水性樹脂の中和度は、吸水性樹脂中の酸基のモル数に基づいて、20~100モル%の範囲とするのが好ましく、より好ましくは30~90モル%とされる。吸水性樹脂の中和は、単量体で行っても良いし、重合中および重合後に行っても良い。

【0039】吸水性樹脂を中和する塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などが挙げられるが、特に好ましくはナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩が使用される。

【0040】本発明における吸水性樹脂の重合方法としては、特に限定されないが、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、バルク重合法、沈殿重合法などが挙げられる。この中で、吸収性能面や重合制御の容易さから好ましいのは、水溶液重合法や逆相懸濁重合法である。重合時の単量体水溶液濃度は、10重量%~飽和濃度が好ましく、さらに好ましくは25重量%~飽和濃度とされる。

【0041】以下、上記単量体を重合または共重合させる方法として、逆相懸濁重合法を例にとって説明するが、重合方法はこれに限定される物ではない。

【0042】逆相懸濁重合法では、界面活性剤および高

分子保護コロイドのうちの少なくとも一方の存在下で、有機溶媒中に单量体水溶液を分散させた状態で、たとえば重合開始剤を用いることにより重合が行われる。

【0043】逆相懸濁重合法において、单量体水溶液を分散させる有機溶媒としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、リグロインなどの脂肪族炭化水素溶媒；シクロペニタン、メチルシクロペニタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒が好ましく用いられる。なかでもn-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。

【0044】界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどの非イオン性界面活性剤が挙げられる。このような非イオン性界面活性剤は、2種以上が混合して用いられてもよく、また单量体水溶液を逆相懸濁重合できるものであればその種類は特に限定されない。

【0045】一方、高分子保護コロイドとしては、たとえばエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸変性E P D M (エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー) などが用いられる。

【0046】上述の非イオン性界面活性剤および高分子保護コロイドは、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホ酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩などのアニオン性界面活性剤と併用することもできる。

【0047】界面活性剤または高分子保護コロイドの使用量は、たとえば单量体水溶液に対して0.1～5重量%、好ましくは0.2～3重量%とされる。使用量が0.1重量%未満の場合は、分散が不十分となる。逆に、5重量%を超えて、それに見合う効果が得られない。

【0048】重合を開始させる際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの、一般的に使用される水溶性ラジカル重合開始剤を用いるのが好ましい。このような水溶性ラジカル重合開始剤は、亜硫酸塩などと併用してレドックス系重合開始剤として用いることができる。

【0049】重合開始剤の使用量は、上記单量体の合計量に対して0.005～1.0モル%である。使用量が0.005モル%よりも少ない場合は重合反応に長時間を要することになり、1.0モル%を超える場合は重合が急激に起こるため、重合制御が困難となるからである。

【0050】重合反応を行う際の重合温度は、使用する重合開始剤により異なるが、通常、20～110℃、好ましくは40～80℃である。重合温度が20℃よりも低い場合は、重合速度が低下して重合時間が長くなるので経済的ではない。逆に、110℃より高い場合は、重合熱を除去するのが困難になり、円滑な重合反応を行うのが困難になる。

【0051】本発明に用いられる吸水性樹脂は、複数の重合性不飽和基や、複数の反応性基を有する架橋剤と反応または共重合させることにより、その内部が架橋されていることが好ましい。また、吸水性樹脂は、架橋剤を必要としない自己架橋型であってもよい。上記の架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリンなどのポリオール類のジまたはトリ(メタ)アクリルエステル類；前記ポリオール類とマレイン酸、フマール酸などの不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N, N'-メチレンビス

(メタ)アクリルアミドなどのビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミンエステル類；アリル化デンプン、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N, N', N''-トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0052】一方、不飽和カルボン酸またはその重合体中のカルボキシル基との反応を利用した架橋剤としては、たとえばジグリシジルエーテル化合物、イソシアネート化合物などであり、これらの中では特にジグリシジルエーテル化合物が適している。ジグリシジルエーテル化合物の具体例としては、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルなどがあり、中でもポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが最も好適な結果を与える。

【0053】なお、架橋剤は、重合性不飽和基と反応性官能基とをそれぞれ2個以上同時に有していても良い。

【0054】吸水性樹脂の内部を架橋する架橋剤の使用量は、上記单量体の合計量に対して、0.001～3重量%、好ましくは0.003～1重量%、さらに好ましくは0.005～0.5重量%である。架橋剤の使用量が0.001重量%未満の場合は得られる樹脂が水溶性となるおそれがある。3重量%を超える場合、得られる吸水性樹脂の吸水量が低下するおそれがある。

【0055】さらに、本発明の目的を達成するための物性を有する吸水性樹脂を得るために、单量体の重合終

了後に架橋剤を添加して、吸水性樹脂の表面を架橋することが好ましい。表面架橋を施すことにより、吸水初期における吸水性樹脂の膨潤を抑制することができるため、初期の吸収膨潤圧力を抑制することができる。また、吸水性樹脂の膨潤ゲルにおいて、表面架橋によって膨潤ゲルの表面強度を高くすることにより、樹脂の外圧による変形を防ぐことができる、つまり、吸水性樹脂の膨潤によって外部に与える圧力を高く保つことができる。

【0056】表面架橋剤としては、吸水性樹脂中のカルボキシル基と反応し得るもののが用いられる。たとえば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドールなどのエポキシ化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリンなどのハロゲン化エポキシ化合物；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、(ポリ)グリセリン、ジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサンジオール類、シクロヘキサンジオール類、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミンなどの多価アミン化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリンなどの多価オキサゾリン化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカッピング剤；アルミニウム、マグネシウム、チタンなどの水酸化物及び塩化物などの多価金属化合物などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0057】例示した表面架橋剤のうち、エポキシ化合物、多価アルコール化合物がより好ましく用いられる。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0058】表面架橋剤の使用量は、上記単量体の合計量に対して、0.01~5重量%、好ましくは0.02~4重量%、さらに好ましくは0.03~3重量%である。架橋剤の使用量がこの範囲より少なくなると吸水性樹脂の吸水時のゲル強度が低下し目的を達し得ないおそれがある。一方、この範囲より多いと吸水量が極度に低下するおそれがあり好ましくない。

【0059】表面架橋剤の添加時期については、単量体の重合終了後であれば特に限定されないが、水の存在下で添加することが好ましい。水の量については、吸水性樹脂固形分100重量部に対して、1~300重量部、

好ましくは5~200重量部であることが望ましい。

【0060】表面架橋剤の添加方法は、たとえば重合終了直後の含水ポリマーから一定量の水を留去した後に添加する方法、あるいは粉体の吸水性樹脂に少量の水に分散させた表面架橋剤を噴霧するなどして均一に添加する方法が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0061】本発明に用いられる吸水性樹脂には、必要に応じて疎水処理を施しておくのが好ましい。

【0062】疎水処理は、たとえば疎水性材料を各種溶剤に溶解した溶液を粉体の吸水性樹脂に噴霧・乾燥してコーティングする方法、吸水性樹脂の製造の際に、疎水性材料の存在下で重合、乾燥してコーティングする方法、吸水性樹脂の重合後のスラリーに疎水性材料を添加する方法等により行うことができる。本発明においては、疎水処理の方法は、これらに限定されるものではない。

【0063】疎水性材料としては、実質的に水に不溶な材料、例えば、n-ドデカン、n-ヘキサデカン、n-ヘプタデカン等の高級脂肪族炭化水素、ドデカン-1-オール、ヘキサデカン-1-オール等の高級脂肪族アルコール、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等の高級脂肪酸エステル類等の高級脂肪族化合物；ラウリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の高級脂肪酸アミド；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/酢酸ビニル共重合体、酸化変性型ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸変性EPDM(エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー)等のポリオレフィン類；ナイロン等のポリアミド類；ポリエチレンテレフタート等のポリエステル類；セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースプロピレート、エチルセルロース、ベンジルセルロース、エチルヒドロキシセルロース等のセルロース類誘導体；疎水性シリカ等の疎水処理された無機粉末等が挙げられる。これらのものは、単独で用いても良く、2種類以上を併用して用いることができる。なかでも、脂肪酸エステル類が好ましく、とりわけHLBが5以下、好ましくはHLBが4以下、さらに好ましくはHLBが

3以下以下の脂肪酸エステル類が好ましい。

【0064】疎水性材料の添加量は、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001~20重量部が好ましい。

【0065】上記の重合方法で得られた吸水性樹脂の形状は、単一球状、凝集した球状、不定形の粉末状、不定形の顆粒状、凝集した不定形粉末状など種々のものが本発明に好ましく使用できる。

【0066】かくして得られた吸水性樹脂に、その他の機能付与を目的として、滑剤、酸化剤、還元剤、消臭剤、抗菌剤などの添加剤を添加してもよい。

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により説明するが、それに先んじて各実施例および各比較例での測定項目についてその測定方法を、次いで、各実施例および各比較例で使用される吸水性樹脂の製造例を説明する。

【0068】飽和吸水量：吸水性樹脂2.0gを、500ml容のビーカー中に生理食塩水500gに分散し、1時間穏やかに攪拌して膨潤させた。次に、あらかじめ重量Wa (g) を測定したJIS-Z8801-1982対応の目開き75μm標準篩を用いて生理食塩水をろ過した。標準篩を、水平に対して成す角が約30度となるように傾けた状態で30分間放置し、余剰の生理食塩水を除いた後に膨潤ゲルを含んだ篩重量Wb (g) を測定し、この重量Wb (g) から標準篩の重量Wa (g) を引いたものを、吸水性樹脂の重量(2.0g)で除することにより飽和吸水量を算出した。

【0069】重量平均粒子径：吸水性樹脂100gを、JIS-Z8801-1982対応の8つの標準篩(目開き850μm、500μm、355μm、300μm、250μm、180μm、106μm、受け皿)の一番目開きの大きい篩に入れ、ロータップ式篩振動器を用いて10分間振動させた。各篩上に残った吸水性樹脂の重量を測定し、その結果に基づいて、積算重量が全重量の50重量%になる重量平均粒子径を次式により算出した。

【0070】

【数1】

$$\text{重量平均粒子径} = \left(\frac{50-A}{D-A} \right) \times (C-B) + B$$

【0071】式中、Aは、粒度分布の粗い方から順次重量を積算し、積算重量が50重量%未満であり、かつ50重量%に最も近い点の積算値を求めた場合の当該積算値(g)であり、また、Bは、当該積算値を求めた時の節目開き(μm)である。また、Dは、粒度分布の粗い方から順次重量を積算し、積算重量が50重量%以上であり、かつ50重量%に最も近い点の積算値を求めた場合の当該積算値(g)であり、また、Cは、当該積算値を求めた時の節目開き(μm)である。

【0072】吸収膨潤圧力：吸収膨潤圧力の測定には、協和精工株式会社製 精密型レオロボット(型式KA3000PV)を使用した。まず、直徑10cmのSUS製シャーレの中央部に、直徑4cmのガラスフィルタN0.1(孔径100~120μm)を乗せ、その上に底面部にナイロンメッシュシート(孔径75μm)を貼り付けたアクリル製円柱(高さ:5cm、内径2cm)を中心部がガラスフィルタの中心部に一致するように乗せた。そして、そのガラスフィルタ、アクリル製円柱を載置したSUS製シャーレを本体のクロステーブル上に乗せた。

【0073】次に、ロードセルの下部に先述の円筒内にちょうど入る円柱型の軸(直徑約1.97cm)を取り

付け、上部制御駆動ボックスを調節して、ロードセルの下部に取り付けた円柱軸をアクリル製円柱に挿入した。そして、その状態で、上部制御駆動ボックスを調節し、円柱軸の底面がメッシュシートと密着する点をゼロ点に補正した。さらに、その状態から円柱軸を0.4mm上げた時の高さを、膨潤圧を測定するまでの基準点とした。

【0074】その後、上部制御駆動ボックスを上げて先述のアクリル製円柱を取り出した。そして、あらかじめ180~355μmに粒度調整された吸水性樹脂0.02gをアクリル製円柱の中に均一に散布した。そして、再びアクリル製円柱を中心部がガラスフィルタの中心部に一致するように乗せた。

【0075】そして、ロードセル下部に取り付けた円柱型の軸を、先ほど設定した基準点(ゼロ点より0.4mm高い点)まで移動させた後、生理食塩水(0.9重量%食塩水)50mlをガラスフィルタに直接かからないようにSUS製シャーレに注ぎ入れ、吸水性樹脂の吸水開始からの吸収膨潤圧力の経時変化を測定した。測定は2回行い、その平均値を吸収膨潤圧力(Pa)とした。

【0076】吸収速度、逆戻り量および拡散長の測定：吸収速度、逆戻り量および拡散長の測定に先立って、大きさが40cm×12cm、重さが22g、吸水性樹脂の割合が50重量%及び60重量%の吸収体を作成した。この吸収体は、吸水性樹脂の割合が50重量%の場合は解碎された木材パルプ10gと吸水性樹脂10gとを、吸水性樹脂の割合が60重量%の場合は粉碎パルプ8gと吸水性樹脂12gとを、ミキサーを用いて乾式混合したものをティッシュの間に保持した後、シート面全体に196000Paの荷重を加えて30秒間プレスし、上部に液体透過シートを、下部に液体不透過シートを配置することにより作成した。

【0077】吸収速度の測定は、それぞれの吸収体の中心付近に、直徑3cmのシリンダーを用いて、50mlの人工尿を注ぎ込むと同時にストップウォッチをスタートさせ、人工尿が完全に吸収体に浸透するまでの時間を測定することにより行った。なお、人工尿は、10L容器に塩化ナトリウム60g、塩化カルシウム2水和物1.8g、塩化マグネシウム6水和物3.6gを入れ、蒸留水で6000gに調製し、青色1号で着色したものを使用した。

【0078】30分後同じ位置から再び同様の方法で50mlの人工尿を注ぎ込むことにより2回目の吸収速度を測定し、さらに30分後にも同様の操作を繰り返して3回目の吸収速度を測定した。

【0079】逆戻り量は、3回目の人工尿注入から60分後、10cm×10cmに折った滤紙を重ねて約80g分とし、あらかじめ重量Wc (g) を測定した後それを吸収体中央に置き、その上から5kgのおもり(底面積=10cm×10cm)を乗せて5分間加重した後に

おもりをはずし、逆戻り液を吸収した濾紙の重量Wd (g) を測定した。この重量Wd (g) から乾燥濾紙の重量Wc (g) を差し引くことにより算出した。

【0080】拡散長は、逆戻り量の測定後に、人工尿が浸透したそれぞれの吸収体の長手方向の拡がり寸法 (cm) を測定することにより算出した。

【0081】製造例1：攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン500mlを加えた。これに保護コロイドとしてHLBが3.0のショ糖脂肪酸エステル（三菱化学株式会社製S-370）を0.92g添加して分散させ、55℃に昇温して溶解した。

【0082】一方、500ml容の三角フラスコを用意し、まず、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、内温を30℃以下に保つて30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、75モル%の中和を行い、アクリル酸の部分中和物水溶液を調製した。更に、水50.3g、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル9.2mg、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gを添加し、これを1段目重合用の単量体水溶液(a)とした。次いで、別の500ml容の三角フラスコに80重量%アクリル酸水溶液119.1gを加え、上記のごとく冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2gを滴下して、75モル%の中和を行い、更に、水27.4g、過硫酸カリウム0.14g、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル35.7mgを添加し、これを2段目重合用の単量体水溶液(b)とした。

【0083】次に、1段目重合用の単量体水溶液(a)を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に70℃の湯浴に浸けて昇温し、重合反応を行った。その後、重合スラリー液を40℃に冷却し、2段目重合用の単量体水溶液(b)を添加した。全量添加後、再び系内を窒素で十分に置換した後に70℃の湯浴に浸けて昇温し、2段目の重合反応を行った。2段目の重合終了後、含水ゲル状物から共沸蒸留により水のみを系外に取り出した。脱水した含水ゲル状物に表面架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル168.8mgを添加後、80℃で2時間保持し、表面架橋を行った。その後、加熱乾燥し、微粉が無くシャープな粒度分布でパール状粒子の吸水性樹脂(A)を226.5g得た。

【0084】製造例2：製造例1において、1段目重合用の単量体水溶液の内部架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド18.4mgに、2段目重合用の単量体水溶液(b)の内部架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド23.8mgに、表面架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの量を2

11.1mgに変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(B)を227.5g得た。

【0085】製造例3：製造例1において、保護コロイドとしてHLBが3.0のショ糖脂肪酸エステル（三菱化学株式会社製S-370）の代わりに、HLBが3.0のポリオキシエチレン(5)硬化ヒマシ油（日本エマルジョン株式会社製EMALEXHC-5）を使用した以外は、製造例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(C)を226.1g得た。

【0086】製造例4：製造例1において、保護コロイドとしてHLBが3.0のショ糖脂肪酸エステル（三菱化学株式会社製S-370）の代わりに、HLBが6.5のモノステアリン酸ジグリセリル（太陽化学株式会社製サンソフトQ-18B）を使用し、表面架橋剤を添加しない以外は、製造例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(D)を227.5g得た。

【0087】製造例5：製造例1において、表面架橋後、疎水処理として50mlのn-ヘプタンに分散したエチルセルロース2.1gを添加し、更に1時間保持した以外は、製造例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(E)を228.0g得た。

【0088】製造例6：製造例4において、2段目の重合終了後、脱水した含水ゲル状物に表面架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル168.8gを添加後、疎水処理として50mlのn-ヘプタンに分散したエチルセルロース2.1gを添加し、更に1時間保持した以外は、製造例4と同様の操作を行い、吸水性樹脂(F)を228.2g得た。

【0089】製造例7：製造例6において、エチルセルロースに代えて、50mlのn-ヘプタンに分散した無水マレイン酸変性ポリエチレン（三井化学株式会社製HIWAX 1105A）2.1gを添加した以外は、製造例6と同様の操作を行い、吸水性樹脂(G)を227.9g得た。

【0090】製造例8：製造例6において、50mlのn-ヘプタンに分散したエチルセルロースを加えずに、表面架橋後、すぐに加熱乾燥し、パール状粒子の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂100重量部に対して0.2重量部の疎水性シリカ（日本シリカ工業株式会社製ニップルシールSS-100）を粉体ブレンドすることにより、吸水性樹脂(H)を229.3g得た。

【0091】製造例9：攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン500mlを加えた。これに分散助剤としてHLBが8.7のソルビタンモノラウレート（日本油脂株式会社製LPR-20R）1.84gを添加し、55℃に昇温して溶解した。

【0092】一方、500ml容の三角フラスコを用意し、まず、80重量%アクリル酸水溶液92gを加え

た。これに、外部から冷却しつつ、内温を30℃以下に保って30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、75モル%の中和を行い、アクリル酸の部分中和物水溶液を調製した。更に、水50.3g、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gを添加し、これを重合用の単量体水溶液とした。

【0093】次に、上記単量体水溶液を、五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後70℃の湯浴に浸けて昇温し、重合反応を行った。重合終了後、含水ゲル状物から共沸蒸留により水のみを系外に取り出した。その後、加熱乾燥し、顆粒状の吸水性樹脂(I)を98.4g得た。

【0094】製造例10：製造例1において、1段目、2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和水溶液に添
樹脂の割合50重量%

	使用樹脂	飽和吸水量 [g/g]	重量平均 粒子径 [μm]	吸収膨潤圧力[Pa]		吸収速度[秒]				逆戻り量 [g]	拡散長 [cm]
				10秒値	300秒値	1回目	2回目	3回目	合計		
実施例1	(A)	60	374	1960	101010	22	23	28	73	13.4	17
実施例2	(B)	53	396	2940	96110	23	17	30	70	18.6	19
実施例3	(C)	58	359	1960	91200	24	20	29	73	19.8	18
実施例4	(E)	59	388	1300	94500	22	19	27	68	10.9	20
実施例5	(F)	60	380	2460	98450	23	21	31	75	14.7	18
実施例6	(G)	59	377	2730	95520	22	19	33	74	16.5	18
実施例7	(H)	61	370	1780	95800	23	20	27	70	13.5	19
比較例1	(D)	62	370	24130	74340	26	49	78	153	33.3	15
比較例2	(I)	60	171	60800	68070	36	65	95	196	38.0	13
比較例3	(J)	55	385	980	67670	31	20	27	78	30.1	20

【0097】

【表2】

樹脂の割合60重量%

	使用樹脂	吸収速度[秒]				逆戻り量 [g]	拡散長 [cm]
		1回目	2回目	3回目	合計		
実施例1	(A)	22	25	27	74	13.8	17
実施例2	(B)	23	19	31	73	18.9	18
実施例3	(C)	24	21	28	73	19.9	17
実施例4	(E)	22	20	29	71	11.5	19
実施例5	(F)	24	22	31	77	16.1	17
実施例6	(G)	23	20	33	76	17.2	17
実施例7	(H)	23	20	29	72	14.4	18
比較例1	(D)	26	62	85	173	40.1	14
比較例2	(I)	36	70	95	201	45.2	11
比較例3	(J)	31	22	29	82	39.5	18

【0098】表1、表2から明らかなように、吸水開始から10秒後の吸収膨潤圧力が小さく、吸水開始から30秒後の吸収膨潤圧力の大きな製造例1, 2, 3, 5, 6, 7, 8により製造された吸水性樹脂を用いた吸収体(吸収性物品)は、吸収体の吸水性樹脂の割合が比較的大きな場合(50重量%、60重量%)であっても、拡散長を大きく維持しつつも、逆戻り量が小さくできることが確認された。

40

【0099】

【発明の効果】以上のように、本発明の吸収体は、吸収体中の吸水性樹脂の割合が大きくて優れた拡散性を発揮するばかりか、逆戻り量も少ない。そのため、本発明の吸収性物品では、実際の使用状態において漏れを防ぎ、ドライ感を与えることができるなどの優れた性能(吸水特性)を発揮することができる。

加する内部架橋剤の量をそれぞれ4.6mg、5.9.5mgに変更し、脱水後に表面架橋剤を添加しなかった以外は、製造例1と同様の操作を行った。微粉が無く、シャープな粒度分布でパール状粒子の吸水性樹脂(J)を2.6.1g得た。

【0095】【実施例1～7および比較例1～3】製造例1～10で得られた吸水性樹脂A～Jについて、先述の測定法で飽和吸水量、重量平均粒子径、および吸収膨潤圧力を測定するとともに、その吸水性樹脂A～Jを用いて作成した吸収体の吸収速度、逆戻り量、および拡散長を測定した。その結果を表1(樹脂の割合が50重量%)、表2(樹脂の割合が60重量%)に示す。

【0096】

【表1】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
// A 6 1 F 5/44
C 0 8 L 101:00

識別記号

F I
A 6 1 F 13/18

テマコード (参考)
3 0 7 F

(72) 発明者 藤掛 正人

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

F ターム (参考) 3B029 BA17

4C003 AA23 HA06
4C098 AA09 CC03 DD06 DD10 DD24
DD25 DD26
4F070 AA03 AA29 AB03 AB08 AB13
AC87 AC89 AE08 GA06 GC01
4F072 AB03 AB04 AB06 AD01 AD08
AD09 AD52 AD53 AG04 AK04
AL01